

BEST AVAILABLE COPY

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-042781

(43)Date of publication of application : 09.03.1984

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
// C04B 35/00
C04B 35/52

(21)Application number : 57-137351

(71)Applicant : TOKAI CARBON CO LTD

(22)Date of filing : 09.08.1982

(72)Inventor : TSUNODA KOGORO
SHIMADA TOYOICHI
SUZUKI YOSHIO

(54) MANUFACTURE OF CARBONACEOUS MEMBER FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a carbonaceous material suitable as a conductive separating plate for a phosphoric-acid-type fuel cell by using as a binder a mixture resin consisting of a vinyl phenol polymer and a phenol resin initial condensation product which has an epoxy group.

CONSTITUTION: After 40pts.wt. a paravinylphenol polymer and a novolak-type phenol resin initial condensation product are mixed, the mixture is dissolved in acetone. The thus prepared mixture resin solution used as a binder is combined with artificial graphite powder of below 150 mesh, then the mixture is kneaded in a pressure-type kneader at a load pressure of 0.5kg/cm² for 2hr while maintaining the heating temperature at 90° C. Next, the kneaded mixture is air-dried to vaporize the solvent and the dried mixture is crushed and sieved to obtain formation powder of below 80 mesh. After that, the formation powder is packed into a mold of 500mm in length before being formed into a plate by thermal pressure molding by use of a hydraulic press. Next, the thus obtained molded body, after being sliced into 8.0mm thicknesses, is subjected to preliminary heating at 180° C for 24hr in a heating device, thereafter being heated to 250° C completing hardening.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公告

⑫ 特許公報(B2)

平1-57467

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公告 平成1年(1989)12月6日

H 01 M 8/02
C 04 B 35/00
35/52

1 0 9

B-7623-5H
8924-4G
A-7412-4G

発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 燃料電池用炭素質材の製造法

⑯ 特 願 昭57-137351

⑰ 公 開 昭59-42781

⑱ 出 願 昭57(1982)8月9日

⑲ 昭59(1984)3月9日

⑳ 発 明 者 角 田 康 五 郎 神奈川県藤沢市片瀬山3-28-19
㉑ 発 明 者 島 田 豊 一 神奈川県藤沢市辻堂東海岸1-12-5
㉒ 発 明 者 鈴 木 義 雄 神奈川県茅ヶ崎市ひばりが丘1-60
㉓ 出 願 人 東海カーボン株式会社 東京都港区北青山一丁目2番3号
㉔ 代 理 人 弁理士 高 畑 正 也
審 査 官 高 松 猛

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 粒度100メッシュ以下の炭素質粉末100重量部に、ビニルフェノール重合体とエポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物との混合樹脂12~30重量部を混練し、混練物を熱圧モールド法により板状体に成形して200℃までの温度域で予備加熱したのち220~270℃の温度に加熱して硬化を完結することを特徴とする燃料電池用炭素質材の製造法。

2 混合樹脂の組成を、ビニルフェノール重合体30~50重量部、エポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物50~70重量部の配合比率とする特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

3 炭素質粉末と混合樹脂との混練を、0.1kg/cm²以上の圧力下に50~100℃の温度に加熱しながらおこなう特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

4 混練物の熱圧モールドを、加熱温度120~270℃、負荷圧力100~800kg/cm²の成形条件でおこなう特許請求の範囲第1項記載の燃料電池用炭素質材の製造法。

発明の詳細な説明

本発明は、燃料電池用炭素質材、とくにリン酸型燃料電池の導電性隔板として好適な炭素質材料の製造法に関する。

リン酸型燃料電池は、リン酸を保持した電解質

層の両側に白金触媒を担持した多孔質電極板を配置して単位セルを構成し、各単位セルを導電性隔板を介して積層することにより所定のスタック構造に形成されている。導電性隔板は、その両側面の流通溝に供給される燃料ガスと酸化剤ガスの分離境界ならびに単位セル間の接続導体となる構成部材として機能するもので、材質的に高度のガス不透過性、電気伝導性、熱伝導性、機械的強度と電池作動温度(190~250℃)において十分安定な耐熱耐薬品性が要求される。

従来、上記要求特性に沿うものとして炭素質材料が實用されており、その製法としては黒鉛基板にフェノール系樹脂などの熱硬化性樹脂液を含浸硬化する方法(樹脂含浸法)、および炭素質粉末をフェノール樹脂、エポキシ樹脂、弗化ビニリデン樹脂などをバインダーとして加熱成形する方法(樹脂結合法)が知られている。しかしながら、これら方法においては使用される樹脂類が目的に対して十分な耐熱耐薬品性を保有しないという根本的な欠点があるうえに、樹脂含浸法は複数回の含浸処理を繰返しても高度のガス不透過性を付与するのに困難性を伴い、樹脂結合法にあつてはガス不透過性を与えるために30重量部を越える樹脂バインダーを使用しなければならない関係から電気伝導性の低下を招く問題があつた。

本発明は、樹脂結合法に有効なバインダー樹脂について研究を重ねた結果、ビニルフェノール重

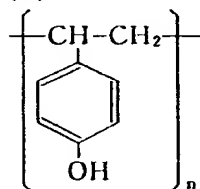
合体とエポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物との混合樹脂が目的を満足することを知見し、さらに該混合樹脂をバインダーとする場合の最適な処理条件を解明して開発に至ったものである。

すなわち、本発明により提供される燃料電池用炭素質材の製造方法は、粒度100メツシュ以下の炭素質粉末に、ビニルフェノール重合体とエポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物との混合樹脂12~30重量部を混練し、混練物を熱圧モールド法により板状体に成形して200℃までの温度域で予備加熱したのち220~270℃の温度に加熱して硬化を完結することを主要な構成的特徴とする。

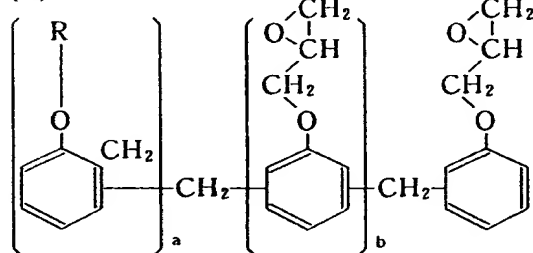
骨材となる炭素質粉末としては、人造黒鉛、天然黒鉛、カーボンブラック、石油コークス、ピッチコークスなどを100メツシュ以下の粒度に微粉末化したものが用いられる。これら物質は本来的に優れた耐熱耐薬品性と伝導特性を具備しているが、とくに電気抵抗ならびに熱膨脹係数の低い人造黒鉛粉、天然黒鉛粉を使用することが好適である。

バインダーを構成するビニルフェノール重合体は、下記構造式(1)を有する常温で淡赤色の粉状体で、例えば構造式(2)で示される液状のエポキシ基をもつノボラック型フェノール樹脂初期縮合物と配合し、混合樹脂として使用に供される。

(1)



(2)



(R: クロールヒドリン、グリコール等)

この混合樹脂は加熱により芳香族環を主体とし

た三次元架橋構造化が進行し最終的に強固な不溶不融物に転化するが、混合組成がビニルフェノール重合体30~50重量部、エポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物50~70重量部の配合比率範囲を外れると強度ならびに耐熱耐薬品性などの特性が低下する。このため、混合樹脂の配合比率は上記の範囲内に設定することが望ましい。

混合樹脂は、炭素質粉末（骨材）100重量部に対し12~30重量部の割合で加え、十分に混練する。該バインダー添加割合は従来の樹脂結合法のそれに比べ低位にあるが、この範囲において高度のガス不透過性および機械的強度が付与される。しかし、添加量が12重量部を下廻るとガス不透過性ならびに機械的強度が損われ、他方、30重量部を越えると電気抵抗の増大を助長する結果を招き好ましくない。混合樹脂は、そのままの状態（高粘性液状）で骨材に添加することもできるが、これを一旦、アセトン、メチルエチルケトンなど適宜な溶剤に溶解して用いると混合分散が容易となる。

混練に際しては、混練物に0.1kg/cm²以上の圧力を加え50~100℃の温度に加熱しながらおこなうことが望ましく、この条件を適用することにより骨材に対するバインダーの濡れが改善され均質分散化が一層促進される。この場合、保持温度が100℃を越えるとバインダー樹脂の硬化が始まって円滑な混練が阻害されるため、温度管理には十分な注意を要する。

混練物は、必要に応じて乾燥、粉碎、篩分けなどの処理を施したのち、熱圧モールド法により所定の板状体に成形する。熱圧モールドは、加熱温度120~270℃、負荷圧力100~800kg/cm²の成形条件でおこなうことが適切で、120℃および100kg/cm²より低い熱圧条件では成形体の緻密度が不足して十分なガス不透過性が得られず、また270℃および800kg/cm²を越える条件によるとバインダー混合樹脂の劣化変性と成形体の破壊を生ずる危険性がある。

得られた板状成形体は、そのままあるいは所定の厚さにスライス加工し、次いで200℃までの温度域で少くとも2時間予備加熱する。成形体の予備加熱は均質な緻密組織を形成するための重要な要件で、この処理をおこなわないと硬化段階で組織内部に亀裂、巣などの欠陥が生じ、また諸特性

も劣化する。

予熱加熱後の成形体は、220～270℃の温度に加熱して硬化を完結する。

かくして得られた炭素質材は、燃料電池器材とくに導電性隔板に要求される耐熱耐薬品性、ガス不透過性その他の諸特性を全面的に満足するものである。

以下、本発明を実施例に基づいて説明する。

実施例 1

パラ・ビニルフェノール重合体40重量部とエポキシ基を有するノボラック型フェノール樹脂初期縮合物を混合し、アセトン（溶剤）に溶解した。この混合樹脂溶液をバインダーとして添加量が種々の割合になるように粒度150メツシュ以下の人造黒鉛粉（骨材）100重量部に配合し、加圧式混練機中で負荷圧力0.5kg/cm²、加熱温度90℃の条件を保持しながら2時間混合した。混合物を風乾して溶剤を揮散させたのち、80メツシュ以下の粒度に粉碎篩分けして成形粉とした。ついで、成

形粉を縦横500mmのモールドに充填し、油圧プレスにより条件を変えて板状体に熱圧成形した。

板状成形体を厚さ8.0mmにスライス加工して加熱装置に入れ、180℃の温度で24時間予備加熱処理し、引続き250℃に昇温して硬化を完結した。

得られた炭素質素材の各種特性を測定し、製造条件と対応させて表Iに示した。

特性試験のうち、ガス透過度は1kg/cm²加圧下において試片厚8mmを通過するガス透過量(cc/min.)、熱劣化度は大気中、240℃の温度に1000時間さらした後のガス透過量(cc/min.)また耐薬品性は試片を200℃に加熱した濃リン酸中に1000時間浸漬した後の重量減少率(%)とした。

なお、比較のために、成形体を予備加熱せずに直接、硬化した例（比較例）、および通常のレゾール型フェノールホルムアルデヒド樹脂単味をバインダーとした例（従来例）についても同様に試験し、結果を表Iに併載した。

表

I

方法 (例)	Run No.	条 件				物理特性	
		樹脂添加量 (重量部)	成 形		予備加熱 (有無)	見掛比重 (g/cm ³)	固有抵抗 (μΩcm)
			温度(℃)	圧力(kg/cm ²)			
本発明	1	12	200	350	有	1.89	8100
	2	15	180	500	//	1.91	8200
	3	20	140	600	//	1.95	7100
	4	20	270	300	//	1.94	7200
	5	30	120	800	//	1.90	8100
比較例	6	12	200	350	無	1.81	29000
	7	15	180	500	//	1.83	28000
	8	20	140	600	//	1.85	25000
	9	20	270	300	//	1.84	26000
	10	30	120	800	//	1.80	29500
従来例	11	30	170	600	無	1.89	26000

(4)

特公 平 1-57467

7

8

方法 (例)	Run No	物理特性			耐 用 性	
		熱伝導率 (Kcal/m.hr°C)	曲げ強さ (kg/cm ²)	ガス透過度 (CC/min)	熱劣化度 (ガス透過度CC/min)	耐薬品性 (重量減少率%)
本発明	1	21	510	0	0	0.01
	2	23	523	0	0	0.01
	3	31	580	0	0	0.00
	4	29	573	0	0	0.00
	5	25	514	0	0	0.01
比較例	6	11	270	2.0	4.8	3.00
	7	14	274	0.9	2.5	2.83
	8	15	286	0.2	1.8	2.79
	9	15	281	0.3	2.1	2.81
	10	10	278	1.8	4.9	3.79
従来例	11	20	430	0	30	12.86

表 I の結果から、本発明例の製造方法により得られた炭素質材は導電性隔板に要求される特性項目を満足し、とくに耐用性の面で比較例および従来例のものに比べ著るしく優れていることが認められた。

実施例 2

* 実施例 1 の RunNo 3 と同一の条件で熱圧モールド成形およびスライス加工した板状体を、温度条件を変えて各 24 時間予備加熱処理し、250°C で硬化を完結した。得られた炭素質材の各種特性を測定し、適用した予備加熱温度と対比させて表 II に示した。

表

II

方法 (例)	予備加熱温度 (°C)	物理特性				耐 用 性	
		見掛比重 (g/cm ³)	熱伝導率 (Kcal/m.hr.°C)	曲げ強さ (kg/cm ²)	ガス透過度 (CC/min)	熱劣化度 (ガス透過度CC/min)	耐薬品性 (重量減少率%)
本発明	140	1.94	30	576	0	0	0.00
	160	1.95	32	581	0	0	0.00
	200	1.94	30	579	0	0	0.00
比 較	220	1.89	28	470	1.0	4.0	1.51
	240	1.87	27	465	1.8	4.5	1.02
	260	1.87	27	469	1.7	4.2	1.31

表 II の結果は、予備加熱温度が 200°C を越えると物理特性および耐用性が急激に劣化することを示すものである。

実施例 3

混合樹脂の組成配合比率を段階的に変えてパイプとし、他は実施例 1 の RunNo 3 と同条件に

より炭素質材を作成した。

得られた各炭素質材の各種特性をバラ・ビニルフェノール重合体とエポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物の配合比率（重量部）と対応させて表 III に示した。

(5)

特公 平 1-57467

9

10

表

Ⅲ

樹脂配合比率 (重量部)		物理特性				耐 用 性	
		見掛比重	熱伝導率	曲げ強さ	ガス透過度	熱劣化度	耐薬品性
V. ph.	ph.	(g/cm ³)	(Kcal/m.hr.°C)	(kg/cm ²)	(CC/min)	(ガス透過度CC/min)	(重量減少率%)
20	80	1.93	25	384	0	1.8	2.8
30	70	1.94	30	565	0	0	0.02
40	60	1.95	31	580	0	0	0.00
50	50	1.94	28	572	0	0	0.01
60	40	1.92	24	420	0	2.0	1.70

V. ph- : ビニルフェノール重合体

ph- : エポキシ基をもつフェノール樹脂初期縮合物

表Ⅲからバインダー混合樹脂を組成する最適な 15 部、エポキシ基を有するフェノール樹脂初期縮合物50~70重量部の範囲であることが判明した。